

PRODUCTION OF ACTIVE CARBON OR THE LIKE AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR THEREFROM**Publication number:** JP2000128518**Publication date:** 2000-05-09**Inventor:** HOSOTSUBO TOMIMORI; YAMAMOTO TETSUO;
MAEDA TAKASHI**Applicant:** PETOCA LTD**Classification:****- International:** *H01G9/058; C01B31/08; D01F9/12; H01G9/058;*
C01B31/00; D01F9/12; (IPC1-7): C01B31/08; D01F9/12;
*H01G9/058***- European:****Application number:** JP19980296720 19981019**Priority number(s):** JP19980296720 19981019[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000128518**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing active carbon or active carbon fibers which increases the safety of alkaline activation and produces an electrical double layer capacitor exhibiting a high discharge capacitor by using the active carbon, etc., produced by the process as an electrode material and the electrical double layer capacitor therefrom. **SOLUTION:** This process for producing active carbon or active carbon fibers consists of treating the active carbon or active carbon fibers at an activation reaction temperature or below in an inert gaseous atmosphere containing carbon dioxide after the end of the activation reaction when producing the active carbon or active carbon fibers by subjecting carbon stock to the activation treatment by using an alkaline metal compound. The carbon dioxide content in the inert gas is 10 to 40 vol.% and the treating temperature is 440 deg.C to the activation reaction temperature. The electrical double layer capacitor is produced by using the active carbon or active carbon fibers obtained by the process for production as the electrode.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-128518

(P2000-128518A)

(43)公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 01 B 31/08		C 01 B 31/08	A 4 G 0 4 6
D 01 F 9/12	5 0 1	D 01 F 9/12	5 0 1 4 L 0 3 7
H 01 G 9/058		H 01 G 9/00	3 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平10-296720

(22)出願日 平成10年10月19日(1998.10.19)

(71)出願人 000137030
 株式会社ペトカ
 東京都千代田区紀尾井町3番6号

(72)発明者 細坪 富守
 茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会
 社ペトカ内

(72)発明者 山本 哲夫
 茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会
 社ペトカ内

(74)代理人 100095902
 弁理士 伊藤 積 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性炭等の製造方法及びそれからの電気二重層キャパシタ

(57)【要約】

【解決手段】 ① アルカリ金属化合物を用いて炭素材を賦活処理して活性炭又は活性炭素繊維を製造するに当たり、賦活反応終了後に、二酸化炭素を含有する不活性ガス雰囲気中で賦活反応温度以下で該活性炭または活性炭素繊維を処理する活性炭あるいは活性炭素繊維の製造方法。② 不活性ガス中の二酸化炭素含有量が10~40v/o 1%、処理温度が440°C以上賦活反応温度以下であること。③ 該製造法により得られた活性炭あるいは活性炭素繊維を電極として用いる電気二重層キャパシタ。

【効果】 アルカリ賦活の安全性が増し、また、得られる活性炭等を電極材に用いた電気二重層キャパシタは高放電容量を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属化合物を用いて原料炭素材を賦活処理して活性炭または活性炭素繊維を製造するに当たり、賦活反応終了後に、二酸化炭素を含有する不活性ガス雰囲気中で賦活反応温度以下の温度で該活性炭または活性炭素繊維を処理することを特徴とする活性炭あるいは活性炭素繊維の製造方法。

【請求項2】 不活性ガス中の二酸化炭素含有量が10～40%であり、処理温度が440℃以上賦活反応温度以下であることを特徴とする請求項1記載の活性炭あるいは活性炭素繊維の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の製造方法により得られた活性炭あるいは活性炭素繊維を電極として用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高い容量を持つ電気二重層キャパシタの電極材として有用な、賦活剤としてアルカリ金属化合物を用いた活性炭あるいは活性炭素繊維（以下活性炭等という）の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、各種電源のバックアップ用として、電気二重層キャパシタが使用されており、さらには、電気自動車用バッテリーの補助電源等の大容量分野への用途も広がってきている。この電気二重層キャパシタの電極材として、活性炭等が用いられている。通常、電気二重層キャパシタの電極材料としては、キャパシタの容量が比表面積にある程度比例し大きくなる傾向が見られることより、活性炭等は比表面積が大きなものが要求されていた。しかし、通常の炭酸ガス等のガス賦活や水蒸気賦活の場合、比表面積を大きくすると、賦活収率が極端に低下し、得られる活性炭等の製造コストをアップさせるだけではなく、活性炭等そのものの嵩密度が低く電極材としての嵩密度を高く出来ない（容積当たりの容量が低くなる）等の問題点がある。

【0003】 近年、賦活収率を高くするために、炭素材をアルカリ金属化合物を用いて賦活（本発明では、以下アルカリ賦活と言う）することが、研究され成果が見られており、例えば、各種ピッチ系活性炭素繊維の製造方法が特開平5-247731号公報に開示されている。また、このアルカリ賦活によって得られる活性炭等を電極材として用いることが、特開平8-51045号、特開平10-64765号、特開平10-70049号、特開平10-121336号公報等に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、アルカリ賦活に使用するアルカリ金属化合物は、反応性に富んでおり、商業化する上で安全性の確保が重要となると考えら

カリ賦活して得られる活性炭等の安全、且つ効率的な製造方法を確立することを本発明の課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を鋭意検討した結果、アルカリ賦活後の活性炭素材を特定の条件で後処理することにより、アルカリ賦活後に残存したアルカリ金属単体による発火・爆発等の危険性を阻止して、より安全で効率的に、活性炭等を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は：

① アルカリ金属化合物を用いて炭素材を賦活処理して活性炭または活性炭素繊維を製造するに当たり、賦活反応終了後に、二酸化炭素を含有する不活性ガス雰囲気中で賦活反応温度以下の温度で該活性炭または活性炭素繊維を処理することを特徴とする活性炭あるいは活性炭素繊維の製造方法を提供する。また、

② 不活性ガス中の二酸化炭素含有量が10～40%であり、処理温度が440℃以上賦活反応温度以下である点にも特徴を有する。また、

③ ①又は②記載の製造方法により得られた活性炭あるいは活性炭素繊維を電極として用いる電気二重層キャパシタを提供する。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。

(1) 活性炭等の製造

(i) 原料炭素材等

1) 原料炭素材

本発明のアルカリ賦活に用いる原料炭素材としては、賦活により或る程度の比表面積が得られ、且つ、電極材としてキャパシタ容量に優れるものであれば、特に限定されものではなく、コークス、有機物の低温焼成体、低温焼成の炭素繊維等が挙げられる。

2) 炭素繊維

特に、原料炭素材として炭素繊維が好ましく、該炭素繊維としては、ピッチ系の紡糸繊維（従来のメルトプロー紡糸、溶融紡糸、渦流紡糸、遠心紡糸など、特にメルトプロー紡糸で得られたものが好ましい）を常法に従って、液相、気相で連続的に不融化処理（例えば空気中、1～15℃/分、好ましくは3～15℃/分の平均昇温速度、100～350℃、好ましくは100～300℃の温度域での処理）して不融化繊維とする。

【0007】 3) 軽度炭化

該不融化繊維をそのままでも次の賦活処理に用いることができるが、最適には事前に炭化処理、好ましくは軽度炭化処理を行い、不融化繊維に通常含まれる低揮発分を予め除去することが望ましい。この軽度炭化処理は、窒素等の不活性雰囲気下で800℃以下、好ましくは350～800℃、より好ましくは400～700℃で行われる。該軽度炭化された炭素繊維、特にメソフェーズピッチ系炭素繊維は、キャパシタ容量が大きい傾向が見ら

【0008】4) ミルド化

このようにして得られた不融化纖維又は軽度炭化纖維は、そのままマット、フェルト状のままでも賦活し、電極材とすることができますが、アルカリ金属化合物との均一混合や電極材の嵩密度向上のために、ミルド化（微粉碎）することが望ましい。ミルド化後の、レーザー回折法による平均粒径は5～50 μm、好ましくは10～30 μmである。ミルド化方法としては、ビクトリーミル、ジェットミル、クロスフローミル等が有効であるが、纖維形態を維持するためには、ブレード付きの高速回転ローター法が最適である。

【0009】(ii) アルカリ賦活

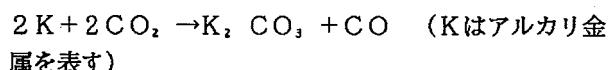
アルカリ賦活に用いるアルカリ金属化合物としては、水酸化カリウム、炭酸カリウム、亜硝酸カリウム、硫酸カリウム、塩化カリウム等が好適であるが、なかでも水酸化カリウムが最も好ましい。炭素材を賦活するには、重量比で0.5倍～5倍、好ましくは1倍～4倍のアルカリ金属化合物を均一に混合した後、500°C以上900°C以下、好ましくは600°C以上800°C以下の温度で賦活処理することが必要である。アリカリ金属化合物の比率が0.5倍未満では細孔形成の効率が悪く、一方、5倍を越えて添加すると、後処理工程のコスト増となり、また装置の保守性及び安全性の面からも好ましくない。賦活温度は、500°C未満では反応が進み難く、900°Cを越える温度は金属カリウムの析出や装置の腐食の観点から好ましくない。また、賦活は安全性等の面から窒素等の不活性ガス中で行うことが必要である。

【0010】(iii) 後処理

1) 二酸化炭素を含有する不活性ガスの導入

水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等によるアルカリ賦活において、賦活反応の進行に伴い、金属カリウム、金属ナトリウム等によるアルカリ金属単体が生成する。これらのアルカリ金属は空気中の水蒸気と反応し、発火、爆発等を起こす可能性が高いため、賦活プロセスにおいて、安全性に充分配慮する必要がある。本発明は、かかる問題を解決するため、賦活反応終了後、二酸化炭素を含有する不活性ガスを導入し処理する。

【0011】この特定の処理により、例えば、下記のような反応が起き、残存する金属アルカリが安全な炭酸塩に変換されるので、活性炭等の製造の安全性を高めることができます。



2) 二酸化炭素ガス量と濃度

二酸化炭素ガスの使用量は、二酸化炭素ガス濃度の調整を含め、処理温度、アルカリ金属使用量等を考慮して適宜選択することが望ましい。二酸化炭素の使用量は、上式からも解るように反応上アルカリ金属と等モルが必要であり、概ね使用したアルカリ金属1モルに対し、二酸

すると、1.1モル未満ではアルカリ金属の残存が生じる恐れがあり好ましくなく、3.3モルを越えると安全性は増すが、後処理も含めたコストが高くなるので好ましくない。

【0012】二酸化炭素の濃度としては特に限定はないが、効率及びコスト面から、10～40vo1%が好ましい。不活性ガスとしては、特に限定されるものではないが、コストの面で窒素が好ましい。

3) 処理温度等

10 処理温度は、二酸化炭素とアルカリ金属との反応を円滑に進行させるためには、アルカリ金属の蒸気圧が、10mmHg以上となる440°C以上が好ましい。しかし、二酸化炭素等による表面酸化等で活性炭等の性状に影響を与えないように、賦活温度以下とすることが望ましい。なお、賦活反応時に二酸化炭素ガスが存在すると、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属化合物と反応し、賦活反応に対して不活性な炭酸塩を形成し、賦活反応を阻害するため、賦活反応が終了する前に、二酸化炭素ガスを使用することは好ましくない。

20 【0013】(2) 電気二重層キャパシタ電極の製造

(i) 本発明の方法で得られた活性炭あるいは活性炭素纖維を使用し、従来知られている電極の製造手法をそのまま用いて電気二重層キャパシタ用電極とすることが出来る。即ち、活性炭等に、ポリエチレンやポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のバインダーを添加して、加圧ロール成型してシート化或いは板状にし電極材とすることが可能である。この時、導電材料として黒鉛粉やアセチレンブラック等を添加することも有効である。また、マット、フェ

30 ルト状のものに集電性を向上させるためにアルミニウム等の導電材を蒸着し電極とすることも可能である。さらに、ペーパー化した後電極とすることも可能である。このようにして作製された電極は、所望の大きさ、形状に切断しセバレーターを両極の間に介在させ、容器に挿入後電解液を注入し、封口板、ガスケットを用いて封口をかしめて単極セルとすることが出来る。

【0014】(ii) 本発明に使用する電解液としては、有機溶媒系、或いは水系のいずれのものも使用することが出来るが、特に有機溶媒系が好ましい。有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、ヤープチロラクトン、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、アセトニトリル、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等を挙げることが出来る。これらの有機溶媒は、一種または二種以上の混合溶媒として用いることも出来る。また、これらの溶媒は水との親和性が高く水の溶解性の高いものであり、一般的には水と任意の割合で混合して用いることが出来る。

40 【0015】(iii) さらに、これらの溶媒中で使用される電解質としては、金属の陽イオン、4級アンモニウム

ンの塩を挙げることが出来る。ここで用いられる陰イオンとしては、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 PF_5^- 、 AsF_6^- 等が挙げられる。具体的な電解液としては、例えば LiClO_4 、 $\text{BuN}\cdot\text{ClO}_4$ 、 NaBF_4 等が挙げられる。有機系溶媒の場合の電解質の濃度は0.5M/L～3M/Lにするのが良い。特に好ましくは1M/L～2M/Lの範囲である。本発明に使用する水系電解液とは溶媒として水を使用したものであり、例えば NaCl 、 NaOH 、 KOH 、 HCl 、 H_2SO_4 等の水溶液を挙げることができるが、特に入手の容易性とキャパシタの容量の面から硫酸水溶液の使用が望ましい。

【0016】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。

＜放電容量の測定＞本発明の電気二重層キャパシタの放電容量の測定は、定電流放電法から求めた。即ち、定電流で放電させ、その時の放電曲線をほぼ直線と見なし、キャパシタ電圧の時間的変化率より直流静電容量を算出した。また、活性炭素繊維単位重量当たりの放電容量(F/g)は、正・負両極の活性炭素繊維の合計重量から求めた。

【0017】(実施例1)石油の分解残渣油を熱処理して得たメトラー軟化点285°Cのメソフェーズピッチを幅2mmのスリット中に直径0.2mmの紡糸孔を一列に1,000個有する口金を用いてメロトブロー紡糸しピッチ繊維を製造した。この紡出されたピッチ繊維を捕集部分が35メッシュのステンレス製金網で構成されたベルトの背面から吸引してベルト上に捕集した。得られたピッチ繊維のマット状物を空気中で平均昇温速度4°C/分で不融化解処理を行い不融化解纖維を得た。該不融化解纖維を、窒素ガス中で650°Cで炭化処理を行った後、高速回転ミルで平均粒径25μmになるように粉碎(ミルド化)を行った。

【0018】この炭素繊維ミルド500gを、重量比で2倍の水酸化カリウムを加え、均一に混合し700°Cで2時間、窒素雰囲気下で賦活処理を行った後、20v0.1%の二酸化炭素を含む窒素ガスを20NL/分で2時間投入し、450°Cまで冷却しながら金属カリウムと反応させた。金属カリウム存在量(A)は697g(50.0×2×39.1/56.1)と計算され、二酸化炭素の投入量(B)は943g(20×0.2×120×44/22.4)と計算され、Aに対するBのモル比およそ1.2倍[943/44]/(697/39.1)]であった。反応終了後、系内を窒素で置換して不活性ガス雰囲気に戻し、室温まで冷却した。反応装置内には、金属カリウムの存在が認められず、金属カリウムはすべて炭酸カリウムに変換されていた。

【0019】次いで、常温に冷却後、反応物をイソプロピルアルコールで洗浄後、中性になるまで水洗し乾燥して、BET比表面積が1100m²/gの活性炭素繊維を製造した。得られた活性炭素繊維の収率は、84.3wt%と高いものであった。また、該活性炭素繊維にバインダーとしてPTFEを5wt%添加して圧延成型した後、ニッケルメッシュ上に圧着して正・負の電極とし、図1に示すように正・負極の電極間にセバーラタとして濾紙を用い、電解液に電解質として1Mの過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネートを用い電気二重層キャパシタを試作し、放電容量の測定を行った結果35F/gと良好な値であった。

【0020】

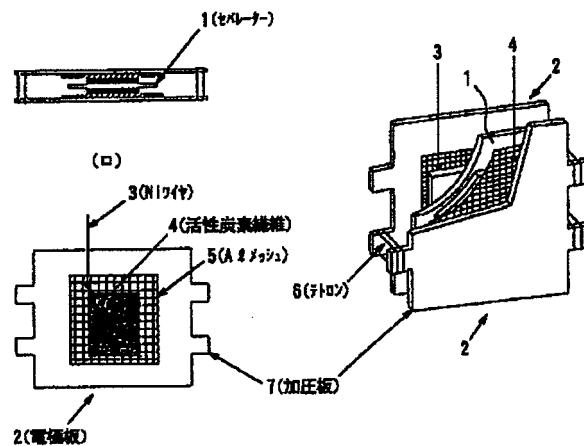
【発明の効果】本発明により、アルカリ賦活の安全性が増し、また、得られる活性炭等を電極材に用いた電気二重層キャパシタは高放電容量を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電気二重層キャパシタの代表的構造を示す模式図である。

【図1】

(イ) 〈側面図〉 (ハ) 〈部分破断図〉



フロントページの続き

(72)発明者 前田 崇志

茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会
社ペトカ内

F ターム(参考) 4G046 HA06 HA07 HB02 HB03 HC10

HC12

4L037 AT02 AT05 AT18 CS06 FA02

FA12 FA17 PC05 PF07 PF12

PP04 PP38 PS02 PS12 UA04

UA20